

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-186025

(43)Date of publication of application : 02.07.2004

(51)Int.CI.

H01B 13/00  
H01B 12/10

(21)Application number : 2002-352522

(22)Date of filing : 04.12.2002

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

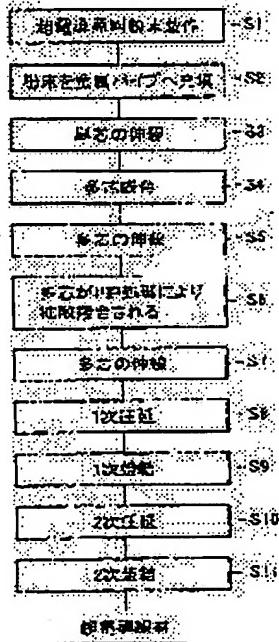
(72)Inventor : KATO TAKESHI  
FUJIGAMI JUN

## (54) MANUFACTURING METHOD OF SUPERCONDUCTIVE WIRE ROD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of a superconductive wire rod having a superior superconductive characteristic by suppressing crystal growth of a metal which is a sheath material.

**SOLUTION:** In this manufacturing method of the superconductive wire rod, after a plurality of cladding wires 1b with such a state in which raw material powder 2 of the superconductor is covered with the metal 3 are fitted into the metallic pipe 3b and made a wire rod 1c of a multiple core structure, a hot isostatic compression molding is carried out before a primary rolling is applied to the wire rod 1c of that multiple core structure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-186025

(P2004-186025A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H01B 13/00  
H01B 12/10

F 1

H01B 13/00 565D  
H01B 12/10

テーマコード(参考)

5G321

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L (全 9 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日特願2002-352522(P2002-352522)  
平成14年12月4日(2002.12.4)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100064746  
 弁理士 深見 久郎  
 (74) 代理人 100085132  
 弁理士 斎田 俊雄  
 (74) 代理人 100083703  
 弁理士 仲村 義平  
 (74) 代理人 100096781  
 弁理士 堀井 豊  
 (74) 代理人 100098316  
 弁理士 野田 久登  
 (74) 代理人 100109162  
 弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

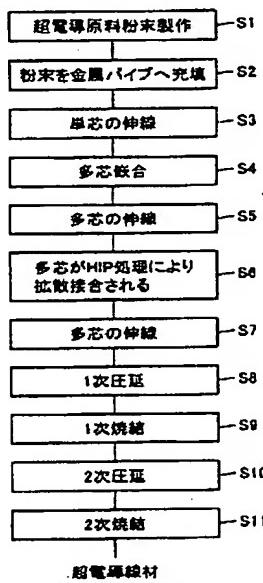
(54) 【発明の名称】超電導線材の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】シース材である金属の結晶成長を抑制することにより優れた超電導特性を有する超電導線材の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末2を金属3で被覆した形態のクラッド線1bを複数本、金属製のパイプ3b内に嵌合させて多芯構造の線材1cとした後であって、その多芯構造の線材1cに1次圧延を施す前に、熱間等静圧圧縮成形を行うことを特徴とするものである。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を複数本、金属製のパイプに嵌合させて多芯構造の線材とした後であって、前記多芯構造の線材に1次圧延を施す前に、前記多芯構造の線材に熱間等静圧圧縮成形を行うことを特徴とする、超電導線材の製造方法。

**【請求項 2】**

前記熱間等静圧圧縮成形は、200℃以上500℃以下の温度および100気圧以上200気圧以下の圧力の条件下で行われることを特徴とする、請求項1に記載の超電導線材の製造方法。

**【請求項 3】**

前記熱間等静圧圧縮成形前に、前記多芯構造の線材の前記パイプ内部を脱ガスおよび脱気処理して、脱ガスおよび脱気処理された前記パイプの両端部をシールすることを特徴とする、請求項1または2に記載の超電導線材の製造方法。

**【請求項 4】**

前記熱間等静圧圧縮成形前に、前記多芯構造の線材を伸線することを特徴とする、請求項3に記載の超電導線材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、超電導線材の製造方法に関するものであり、特に超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材から超電導線材を製造する方法に関するものである。  
20

**【0002】****【従来の技術】**

従来から、超電導線材の製造方法として、超電導体の原材料粉末を金属管に充填した後、伸線加工や圧延加工を金属管に施すことによって得られた線材を熱処理して超電導体の原材料粉末を焼結し、超電導線材を得る方法が知られていた。これと類似の方法は、たとえば特開平6-342607号公報（特許文献1参照）に開示されている。

**【0003】**

この特開平6-342607号公報に開示された方法は、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後に金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理する酸化物超電導線材の製造方法であって、伸線加工の工程において減圧雰囲気中550℃～760℃の温度で熱処理することを特徴とするものである。  
30

**【0004】****【特許文献1】**

特開平6-342607号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記公報に開示された方法では、熱処理温度が高いため、シース材である金属が結晶成長することで金属特性が変わり、その後の加工性に影響を与えるという問題点があった。以下、そのことを説明する。  
40

**【0006】**

高温で熱処理すると、シース材を構成する銀の粒成長が起こる。これにより、シース材の金属組織が荒くなり、この金属組織の荒れがシース材の割れやピンホールの起源となる。最近の超電導線材は、臨界電流密度（Jc）を向上させるために超電導線材の銀比（線材の横断面における超電導体部分の面積に対する銀シース部の面積の比）を小さくしているため、最外層の銀の厚みが薄くなっている。このため、最近の超電導線材は銀の組織の状態の影響を受けやすくなっている。

**【0007】**

上記の割れやピンホールが生じると、たとえば以下の問題が生じる。

50

(1) 超電導線材内部の超電導体と外部の焼結補助材とが反応し、臨界温度 ( $T_c$ ) や臨界電流密度 ( $J_c$ ) といった超電導特性が劣化する。

## 【0008】

(2) 強度を確保するための構成要素である最外層の合金材の強度が低下し、超電導線材の機械的強度が低下する。

## 【0009】

(3) 超電導線材を液体窒素中で使用した場合、液体窒素が超電導線材内部へ侵入するので、その後の超電導線材の昇温時に線材内部の液体窒素が膨張して線材が膨れ、特性が劣化する。

## 【0010】

(4) 超電導線材表面に、超電導体が析出するために、金属と線材とを半田接続した時の接続抵抗が高くなる（発熱量が増える）。

## 【0011】

それゆえ、本発明の目的は、シース材である金属の結晶成長を抑制することにより優れた超電導特性を有する超電導線材の製造方法を提供することである。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の超電導線材の製造方法は、超電導体の原料粉末を金属で被覆した形態の線材を複数本、金属製のパイプに嵌合させて多芯構造の線材とした後であって、多芯構造の線材に1次圧延を施す前に、その多芯構造の線材に熱間等静圧圧縮成形を行うことを特徴とするものである。

20

## 【0013】

本発明の超電導線材の製造方法によれば、熱間等静圧圧縮成形により線材に外圧を加えているため、超電導体の原料粉末を被覆する金属の粒成長が生じないような低い温度で熱処理を施しても、パイプ内に嵌合させた複数本の線材同士の密着性を高めることができる。また、超電導体の原料粉末よりもなるフィラメントの乱れ（ソーセージング、ブリッジング）は圧延加工時に最も顕著に生じるため、この熱間等静圧圧縮成形を圧延加工前に施すことにより効果的にフィラメントの乱れを抑制することができる。また、熱間等静圧圧縮成形時の熱処理温度を低くすることができるため、超電導体の原料粉末を被覆する金属の粒成長が生じない。これにより、超電導体の原料粉末を被覆する金属の組織が荒くなることを防止できるため、この金属組織の荒れにより割れやピンホールが生じることも防止できる。

30

## 【0014】

上記の超電導線材の製造方法において好ましくは、熱間等静圧圧縮成形は、200°C以上500°C以下の温度および100気圧以上2000気圧以下の圧力の条件下で行われる。

## 【0015】

このような条件を設定することにより、上記の金属組織の荒れによる割れやピンホールの発生を防止することができる。なお、熱間等静圧圧縮成形の温度が500°Cを超えると金属組織の荒れによる割れやピンホールが発生し、200°C未満では拡散接合の効果が得られない。また、熱間等静圧圧縮成形の圧力が100気圧未満ではフィラメントの乱れを抑制する効果が十分ではなく、2000気圧を超えると線材にダメージが生じる。

40

## 【0016】

上記の超電導線材の製造方法において好ましくは、熱間等静圧圧縮成形前に、多芯構造の線材のパイプ内部が脱ガスおよび脱気処理されて、脱ガスおよび脱気処理されたパイプの両端部がシールされる。

## 【0017】

熱間等静圧圧縮成形前にパイプ内部を脱ガス・脱気処理しておかないと、熱間等静圧圧縮成形時にパイプ内部の内圧が上がるため、パイプ内に嵌合させた複数本の線材間の接合が弱くなる。また、パイプの両端部をシールすることにより、熱間等静圧圧縮成形の際の線材の外部の圧力がパイプ内に嵌合させた複数本の線材間にかかる。

50

## 【0018】

上記の超電導線材の製造方法において好ましくは、熱間等静圧圧縮成形前に、多芯構造の線材が伸線される。

## 【0019】

複数本の線材を金属製のパイプに嵌合させた直後は複数本の線材間に隙間があるため、熱間等静圧圧縮成形の効果が十分に得られない場合があるが、伸線することで複数本の線材間の隙間がなくなるため熱間等静圧圧縮成形により複数本の線材間を効果的に接合することが可能となる。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

10

以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

## 【0021】

図1は、本発明の一実施の形態における超電導線材の製造方法を示すフロー図である。また、図2～図7は図1の各工程を示す図である。

## 【0022】

図1を参照して、たとえばBi-2223の高温超電導線材を製造する場合、パウダー・イン・チューブ法が用いられる。ここで、Bi-2223とは、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の組成を有し、(ビスマスと鉛)：ストロンチウム：カルシウム：銅の原子比がほぼ2:2:2:3の比率で近似して表されるものである。

## 【0023】

20

まず、たとえば5種類の原料粉末(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuO)が混合され、熱処理による反応で最終目的の超電導体であるBi-2223相に変化する中間状態の前駆体粉末が作製される(ステップS1)。図2に示すように、この前駆体粉末2aがパイプ3a内に充填される(ステップS2)。このパイプ3aは、たとえば銀などの金属よりなり、外径がφ20～40mmで、肉厚が外径の3～15%程度のものである。これにより、超電導体の原料粉末(前駆体粉末)2aを金属3aで被覆した形態の線材1aが得られる。この後、パイプ3a内の脱気が行われ、パイプ3aの両端が密封される。

## 【0024】

30

次に、図3に示すように、上記線材1aを伸線加工することにより、前駆体を芯材として銀などの金属で被覆されたクラッド線1bが形成される(ステップS3)。このクラッド線1bは、たとえばφ2～4mmの6角形状とされる。

## 【0025】

次に、図4に示すように、このクラッド線1bが多数束ねられて、たとえば銀などの金属よりなるパイプ3b内に嵌合される(多芯嵌合:ステップS4)。このパイプ3bは、たとえば銀またはその合金などの金属よりなり、外径がφ20～40mmで、肉厚が外径の3～15%程度のものである。これにより、前駆体を芯材として多数有する多芯構造の線材が得られる。

## 【0026】

40

次に、図5に示すように、多数の前駆体2が金属3により被覆された多芯構造の線材1cを伸線加工することによって、前駆体フィラメント2がたとえば銀などの金属3に埋め込まれた多芯線が形成される(ステップS5)。

## 【0027】

次に、多芯線1cに熱間等静圧圧縮成形(HIP: Hot Isostatic Pressing)が施される(ステップS6)。図6に示すように、熱間等静圧圧縮成形を行う装置13は、圧力容器円筒6と、その圧力容器円筒6の両端を密閉する上蓋5および下蓋11と、圧力容器円筒6中にガスを導入するために上蓋5に設けられたガス導入口4と、処理品(多芯線)1cを加熱するヒータ9と、断熱層7と、処理品1cを支える支持具10とにより構成されている。

## 【0028】

50

本実施の形態では、多芯線が処理品 1c として圧力容器円筒 6 内で支持具 10 に支持される。この状態で、ガス導入口 4 から所定のガスが圧力容器円筒 6 内に導入されることで、圧力容器円筒 6 内は 100 気圧以上 2000 気圧以下の加圧雰囲気とされ、その加圧雰囲気下でヒータ 9 により多芯線 1c が 200 ℃以上 500 ℃以下の温度に加熱される。この熱処理はたとえば 0.1 時間以上 10 時間以下の所定時間行われる。このようにして多芯線 1c に熱間等静圧圧縮成形による熱処理が施されて、前駆体フィラメント 2 の周囲を被覆するたとえば銀などの金属 3 同士（つまりクラッド線 1b の表面同士）が拡散接合される。

#### 【0029】

なお、上記の熱間等静圧圧縮成形時の多芯線 1c の外圧がクラッド線 1b 間の圧縮に働くように、熱間等静圧圧縮成形前には、多芯線 1c を高真空で熱処理することにより多芯線 1c のパイプ 3b 内部を十分に脱ガスおよび脱気処理し、その後にパイプ 3b の両端部をシールすることが好ましい。

#### 【0030】

この後、多芯線 1c が伸線加工されることによって、Φ 1 ~ 3 mm まで縮径される（ステップ S7）。

#### 【0031】

次に、図 7 に示すように多芯線 1c に 1 次圧延加工が施され、それによりテープ状の多芯線材 1 が得られる（ステップ S8）。この 1 次圧延加工は、たとえば圧下率 80 ~ 90 % の条件で行われる。この後、テープ状の多芯線材 1 を 830 ~ 850 ℃の温度まで加熱して、その温度で 50 ~ 150 時間保持することにより、多芯線材 1 に 1 次焼結が施される（ステップ S9）。

20

#### 【0032】

さらに、図 7 に示すように多芯線材 1 に 2 次圧延加工が施される（ステップ S10）。この 2 次圧延加工は、たとえば圧下率 0 ~ 20 % の条件で行われる。この後、多芯線材 1 を 830 ~ 850 ℃の温度まで加熱して、その温度で 50 ~ 150 時間保持することにより、多芯線材 1 に 2 次焼結が施される（ステップ S11）。これにより、Bi-2223 の高温超電導線材が製造される。

#### 【0033】

次に、上記の方法により形成された超電導線材の構成について説明する。  
図 8 は、本発明の一実施の形態における超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。図 8 を参照して、上記方法により製造される酸化物超電導線材 1 は、長手方向に伸びる複数本の酸化物超電導体フィラメント 2 と、それらを被覆するシース部 3 とを有している。複数本の酸化物超電導体フィラメント 2 の各々の材質は、たとえば Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系の組成が好ましく、特に、（ビスマスと鉛）：ストロンチウム：カルシウム：銅の原子比がほぼ 2 : 2 : 2 : 3 の比率で近似して表される Bi2223 相を含む材質が最適である。シース部 3 の材質は、たとえば銀および／または銀合金よりもなっている。

30

#### 【0034】

多芯嵌合後に熱処理を施すのは、図 4 の工程にてパイプ 3b 内に嵌合されたクラッド線 1b 間の密着性を高めることで一体的な動き（均一変形）を可能とし、伸線加工および圧延加工の工程においてフィラメントの乱れ（ソーセージング、ブリッジング）を防止するためである。ここで、ソーセージングとは、図 9 に示すようにフィラメント 2 が長手方向に厚みの厚い部分と薄い部分とが顕著に生じることであり、ブリッジングとはフィラメント同士が互いに接してショートすることである。しかし、多芯嵌合後に行う上記の熱処理も 500 ℃を超える温度で行われると、シース材である金属（たとえば銀）の粒成長が激しくなり、図 10 に示すように線材 1 に割れ 1e が生じてしまったり、線材 1 にピンホールが生じたりする。

40

#### 【0035】

本実施の形態によれば、熱間等静圧圧縮成形により外圧（100 気圧以上 2000 気圧以

50

下)を加えている。このため、シース材である金属(銀)の粒成長が生じないような低い温度(200°C以上500°C以下)で熱処理を施しても、パイプ3b内に嵌合させた複数本のクラッド線1b同士間の密着性を高めることができる。また、フィラメント2の乱れ(ソーセージング、ブリッジング)は圧延加工時に最も顕著に生じるため、この熱間等静圧圧縮成形を圧延加工前に施すことにより効果的にフィラメント2の乱れを抑制することができる。また、熱間等静圧圧縮成形時の熱処理温度を200°C以上500°C以下と低くすることができるため、シース材である金属の粒成長が生じない。これにより、シース材である金属の組織が荒くなることを防止できるため、この金属組織の荒れにより割れやピンホールが生じることも防止できる。

## 【0036】

10

なお、フィラメント2の乱れは伸線でも生じるので、多芯嵌合後に出来るだけ大きな径で熱間等静圧圧縮成形を施すことが好ましい。クラッド線1b間の密着性を高めるために、クラッド線1b表面を伸線潤滑油が残存しないように清浄にすること、クラッド線1b同士が互いに接触容易なようにクラッド線1bの表面粗さを調整することが熱間等静圧圧縮成形の前処理として好ましい。

## 【0037】

20

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 【0038】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明の超電導線材の製造方法によれば、熱間等静圧圧縮成形により低い処理温度でパイプ内に嵌合させた複数本の線材間の密着性を高めることができるために、シース材である金属が結晶成長することを抑制でき、その後の加工性に影響を与えることは防止される。このため、フィラメントの乱れ(ソーセージング、ブリッジング)が抑制され、臨界電流密度(Jc)を向上することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における超電導線材の製造方法を示すフロー図である。

30

【図2】図1の工程を示す第1図である。

【図3】図1の工程を示す第2図である。

【図4】図1の工程を示す第3図である。

【図5】図1の工程を示す第4図である。

【図6】図1の工程を示す第5図である。

【図7】図1の工程を示す第6図である。

【図8】本発明の一実施の形態における超電導線材の構成を概略的に示す部分断面斜視図である。

【図9】ソーセージングを説明するための部分断面斜視図である。

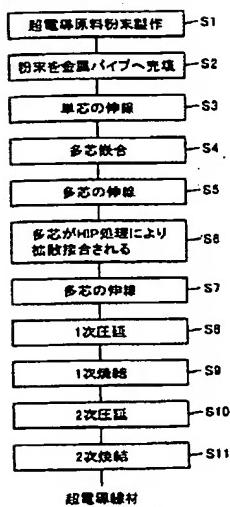
【図10】線材の割れを説明するための部分断面斜視図である。

40

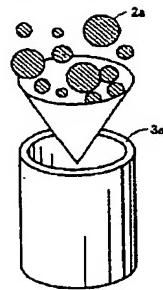
## 【符号の説明】

1 酸化物超電導線材、1a 線材、1b クラッド線、1c 多芯線、2 フィラメント(原料粉末)、3 シース部、3a, 3b パイプ(金属)、4 ガス導入口、5 上蓋、6 圧力容器円筒、7 断熱層、9 ヒータ、10 支持具、11 下蓋、13 热間等静圧圧縮成形を行う装置。

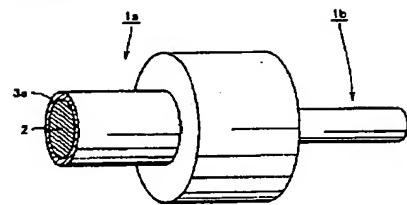
【図 1】



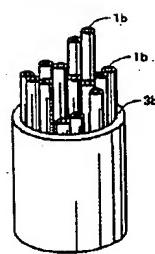
【図 2】



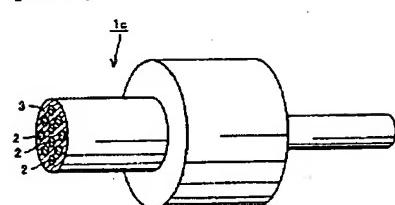
【図 3】



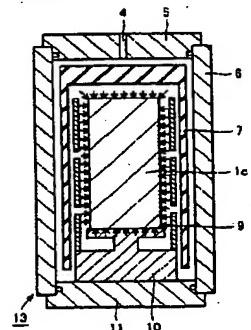
【図 4】



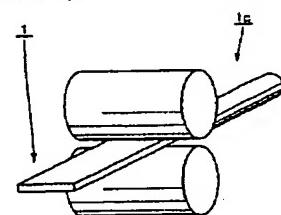
【図 5】



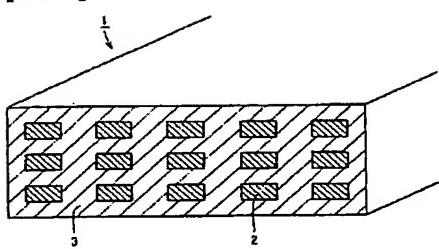
【図 6】



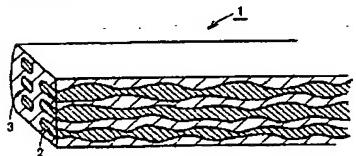
【図 7】



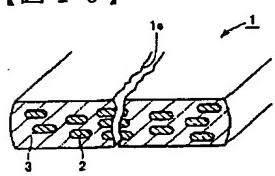
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 武志

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 藤上 純

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

F ターム(参考) SG321 AA05 CA09 CA13 CA18 DA02 DA03 DB18 DB45 DB46